

Gradu Amaierako Lana
Fisikako Gradua

Na baterien aplikazioetarako azterketa konputazionala

DFT-ren erabilera $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ oxido laminarretarako P2 eta O3 polimorfoen egituretan

Egilea:

Joseba Andoni Urrestarazu Larrañaga

Zuzendaria:

Josu Mirena Igartua Aldamiz

Ko-zuzendaria:

Javier Carrasco Rodríguez

Eskerrak

Nire familiari

Bizitzan eta gradu osoan zehar haien laguntza eta maitasuna eskaintzeagatik. Nigatik eginiko esfortzu handiagatik.

Nire lagunei

Egunerokotasunean elkarrenganako interes eta kezka erakustez gain, ahaztuko ez ditudan momentuak bizitzeko aukera emateagatik.

Nire tutore eta irakasleei

Graduko aurrengo egunetik azken klaserarte haien jakituria transmititzeko prest egoteagatik.

CicEnergigune enpresari

2017-ko udara ahaztezinagatik. Gradu Amaierako Lan honetarako behar izan ditudan baliabide guztiak nire eskura jartzeagatik eta haiekin proiektu hau burutzeko aukera emateagatik.

Javier eta Oierri

Haiekin bizitako 12 hilabete ahaztezinengatik. Egunerokotasuneko gertutasun, laguntasun eta bihotz ona eskaintzeagatik. Niri dedikaturiko denbora guztiagatik. Interesa erakusteagatik eta urte honen ostean pertsona helduago bat izaten laguntzeagatik.

Eta bereziki, Asierri

Ezagutu ginen egunteik nire lagun eta euskarri izateagatik.

Testuingurua

21 urte bete berri nituela sartu nintzen CicEnergigune-ren lantokiko atetik lehen aldiz. Fisikako Gradu hirugarren ikasturtea bukatu eta udarako praktika boluntarioak egiteko eskaeraren erantzuna jasotzeko zain nengoen 2017ko ekainaren hasieran. Ingurua ezagutu, lan munduko ohiturak ikusi eta ordura arte niretzat ezezagunak ziren gaietan murgiltzeko eta ikasteko gogotsu aurkeztu nintzen.

Zorionez, uda hori haiekin pasatzeko aukera eman zidaten eta bertako "*Computational Studies*" taldean kokatu ninduten. CicEnergigune enpresak nazioartean toki garrantzitsu bat egiteko helburu zuzena du, energiaren sektorean batez ere. Zalantzarik gabe, bertan egiten den lana erabakigarria izango da, Euskadi lurralde erreferentetzat koka baitezake Europan.

Jarraian garatu dudan Gradu Amaierako Lan hau uda hartan eginiko lanaren jarraipena da, etorkizuneko energiaren biltegitratze-prozesuan eta ikerketan zeresana izango duena. Sodio ioizko baterietan erabiltzen diren katodoen materialetan murgiltzen hasi nintzen, haien ikerketarako beharrezkoak izan ditudan lehen pausuak emanez. Dударik gabe, ate berriak zabalduko dituen lan baten aurrean gaude, hemen ikusitakoa erabilgarria izango baita.

Nire helburu pertsonaletan zentratuz, prozesu honetan garatutako jakituria ondoren egingo ditudan ikasketa batzuetarako erabilgarria izango delakoan nago. Arlo honetatik jarraituz gero, oinarri sendo batekin ikusten dut nire burua. Izan ere, gradu ikasketek eskaintzen dutenaz gain, beste ikuspuntu bat eman dit lan honek, aurrerago ezinbestekoa izango dena.

Laburpena

Trantsizio metalez osaturiko oxido laminarrak katodoetarako material itxaropentsuak dirudite sodio ioizko baterietarako. Sistema horietan, xaflen paketatze sekuentzia ezberdinek eta faseen arteko trantsizioek material hauen elektrokimikan garrantzia dute, hala nola, ziklabiltatean. $Na_{2/3}Fe_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ konposatuaren P2 eta O3 faseen sintetizazioaren ildotik, interesgarria da biestabilitate horren ikerketan saiakera bat egitea $Na_{2/3}Fe_xMn_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$) -en beste konposatuetarako. Interakzio elektrostatikoak sistema horien jabe direla ikusteaz gain, biestabilitate horren jatorria oxido laminarren arteko distantzia egokiaren ondorio dela jakin dugu DFT -ren bidez maila atomikoan egindako kalkuluekin. Hori guztia kontuan hartuz, fisikari, kimikari eta ingeniari esperimentalek Fe eta Mn -ren beste proportzio batzuk dituzten konposatuak ere bi faseetan sintetizatzea lortuko dutenaren esperoan geratzen gara, bateria eraginkorragoak lortzeko asmoz.

Gaien Aurkibidea

1	Sarrera	3
1.1	Lanaren inpaktua eta berrikuntza	3
1.2	Helburu teknikoak	4
1.3	Materialaren aurkezpena	5
1.3.1	Katodoetarako materiala	6
2	Oinarri teorikoa	8
2.1	DFT: Density Functional Theory	8
3	Kalkulu Konputazionalerako Metodologia	13
3.1	<i>Ab-Initio</i> Simulation Package	13
3.2	Kalkuluetako fitxategiak	14
3.2.1	<i>Input</i> -ak	14
3.2.2	<i>Output</i> -ak	16
3.3	Trantsizio metalen distribuzioen sorrera	17
4	Konposizioen P2 eta O3 faseen ebaluazioa	19
5	Sodioen distribuzioen ebaluazioa	24
5.1	Konposatu bakoitzaren ebaluazioa	25
5.1.1	$Na_{2/3}Fe_{0.2}Mn_{0.8}O_2$	25
5.1.2	$Na_{2/3}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	26
5.1.3	$Na_{2/3}FeO_2$	28
5.1.4	$Na_{2/3}MnO_2$	29
6	Ondorioak	31
A	Hartree-Fock metodoa	32
B	Bloch-en Teorema	33
C	Uhin-lauen metodoa, <i>plane-waves method</i>	34
	Erreferentziak	35

1 Sarrera

Kalkulu konputazionalaren bidez sodio ioi motako bateria elektrokimikoetan katodo moduan erabilgarriak diren material batzuen azterketa egitea izango da Gradu Amaierako Lan honen helburua. Kalkulu horiek jada eskura dagoen VASP kodearen (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) bidez egingo dira. Kode hori eta DFT (*Density Functional Theory*) teoriak baliatuz, gure materialaren inguruko informazioa lortzeko aukera izango dugu [1]. Gure materialaren azterketa eskala atomikoan egingo dugu, noski.

1.1 Lanaren inpaktua eta berrikuntza

Fisikari, kimikari eta ingeniariak sakonki daude materialen ikerkuntza eta garapenean buru-belarri lanean. Zientzia hori da ziurrenik XX. mendeko bigarren zatiko garaipenik handienetakoa. Gainera, azken bi hamarkadetan aurrerapen nabarmenak izan dira arlo horretan: material berri ugari topatzen ari dira, haiekin saiakerak egiten ari direlarik.

Ioien egoera solidoko fisikak jasan duen ezta hainbat lekutatik du jatorria: ekonomiarekin bat dator lehen arrazoiak, energiaren ekoizpen, biltegitratze eta erabilerarekin lotuta, hain zuzen. Energia kantitate itzelak erlatiboki txikiak diren bolumenetan gordetzeko aukera egongo da. Modu horretan, ez-ohiko energia iturriak zeharo erosoak eta kostu benetan praktikokoak izatea eragingo luke. Bestetik, harreman internazionalan egon den gorakada dela eta, ikerlarien arteko emaitzen trukeak bultzada handia eman du zientzia horretan aurrerapenak egoteko.

Egun, litiozko bateriak dira gailu elektronikoko portatiletan energiaren metaketarako sistema komertzialetan erabilienak. Hala ere, aplikazio berrietarako eskaria handitzen ari da, halaber, kotxe elektriko edota sare elektrikoan integratuko diren energia berriztagarrien biltegitratzerako. Egoera horren aurrean, litioaren erabilera masibo hori aukera bakartzat dagoen teknologia izateagatik, ekonomiaren eta ingurumenaren esparruan, kezka larriak daude. Litioa (Li) lurrazalean nahiko elementu urria da eta gainera, gure planetako eskualde nahiko zehatzetan agertzen da (Hego Amerika eta Afganistanen nagusiki).

Hori dela eta, begirada guztiak taula periodikoko hurrengo metal alkalinoan zentratu dira, sodioan (Na), hain zuzen, elementu askoz ugariagoa eta mundialki askoz hedatuagoa dagoelako. Nahiz eta oraingoz behintzat sodiozko bateriek ezin duten energetikoki litio ioizkoekin leihatu, abantaila batzuk eskaintzen dizkigute: kostu baxua, iraunkortasuna eta segurtasun geopolitikoa. Ez da harritzekoa, beraz, sodioaren bidezko material elektroaktibo berrien ikerkuntza eta garapenak interesa piztu izana litiozko baterien alternatiba gisa.

1.2 Helburu teknikoak

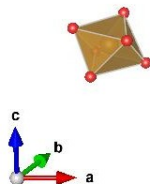
Kontestu horretan, trantsizio metalen oxido laminarrak itxaropentsuak dirudite sodiozko baterietan katodo moduan jokatzeko [2]. Kapazitate handiko konposatuak direlako gertatzen da hori eta haien sintesia erraza delako. Alabaina, xaflen arteko labainketagatik hainbat trantsizio faseren existentzia dago eta horren ondorio da errendimendu elektokimikoan ahultasuna igartzea. Trantsizio horien mekanismoak ez dira oraindik guztiz ezagutzen, hortik datorrelarik haien azterketa atomikoaren garrantzia berezia. Lan honetan maila atomikoan ikertuko da trantsizio metalen oxido laminarren egonkortasuna eta erabiliko ditugun oxido laminarrek burdina (Fe) edota manganesoa (Mn) izango dituzte trantsizio metaltzat. Haien kantitate ezberdinen egonkortasuna aztertuz, $Na_{2/3}Fe_xMn_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$) laminen fase ezberdinen zergatia zein den ikusiko dugu. Orain arte sintetizatzea lortu den oxido laminar bakarra $Na_{2/3}Fe_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ izan da. Sodio kantitate berdinentzat konposatu hori bi polimorfo ezberdinentan sintetizatu da [3], P2 eta O3 deitzen direnak. Polimorfo horien arteko ezberdintasuna xafla atomikoen aplilamentu ordenean dago. Normalean, sodio kantitate jakin ezberdinetarako, polimorfo jakin baterako lehentasuna egoten da, koexistentziarik eman gabe haien artean.

Hori dela eta, $Na_{2/3}Fe_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ konposatuaren "biestabilitate" hori ikusiz, anomalia horren inguruan sakonago barneratzea eta azterketa egitera eramaten gaitu, elkarrekintza atomikoek xaflen arteko indar eta egonkortasunean jokatzeko duten papera zein den jakiteko asmoz. Gure azterketa $x=0$, $x=0.1$, $x=0.2$, $x=0.5$ eta $x=1$ konposatueterako egingo dugu.

Aipaturiko ikerkuntzaren ildotik, haratago joango gara beste trantsizio metalen proportzio batzuekin berdina gertatzen denentz ikusteko, modu horretan formulazio katodikoaren diseinu hobea batera heldu nahian. Beraz, Fe eta Mn trantsizio metalen distribuzio ezberdinen azterketa egingo dugu sodioen egitura zehatz batentzat. Trantsizio metalen egiturarik egonkorrenaren bila ibiliko gara hasteko. Gero, oxido laminarren distantziak aldatzen joango gara horien artean dauden elkarrekintzak ezagutzeko. Azkenik, hortik lortutako informazioarekin sodioen distribuzioak aldatuko ditugu egiturarik egonkorrena ziur topatzeko asmoz.

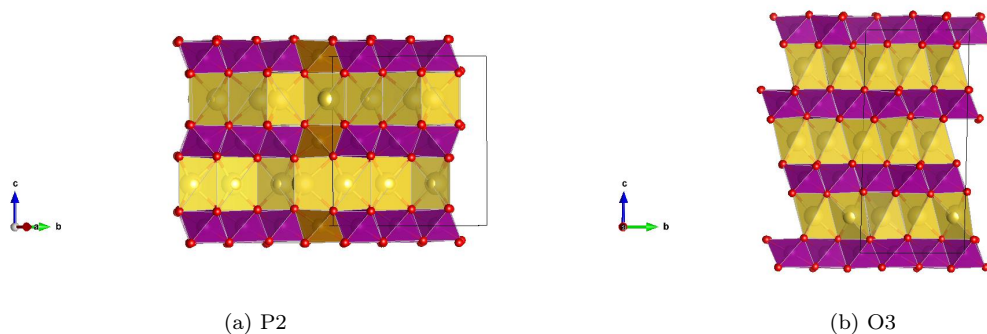
1.3 Materialaren aurkezpena

Erabiliko dugun materialaren inguruan hainbat gauza garbi izan behar ditugu. Lehenik eta behin, oxido laminarren formulazio orokorra NaT_MO_2 moduan adierazten da, non, T_M horiek trantsizio metal bat edo gehiago diren. Bestetik, kristal egituraren konposizioa T_MO_2 xaflez dago osatuta eta bertako oxigenoek trantsizio metalen atomoak biltzen dituzte oktaedro egiturak sortzen dituztelarik (1. irudia).



Irudia 1: Trantsizio metala bilduz, oxigeno atomoek osatzen dituzten oktaedroak.

T_MO_2 xafla horien artean Na ioiak tartekatzen dira. Na ioien oxido laminarrak P2 edo O3 faseetan sintetiza daitezke (2. irudia). P eta O letrek sodio atomoak tartekatzen diren ingurunea deskribatzen dute (*P*: *prismatic*, *O*: *octahedral*) eta atzetik datorren zenbakiaren esangura xaflen paketatze mailarena da. P2 egituraren paketatzen sekuentzia normalean *ABBA* izaten da eta O3 -ren kasuan *ABC* patroia dugu¹.



Irudia 2: Egitura kristalinoak. Na atomoen (horiak) ingurune ezberdinak antzeman daitezke.

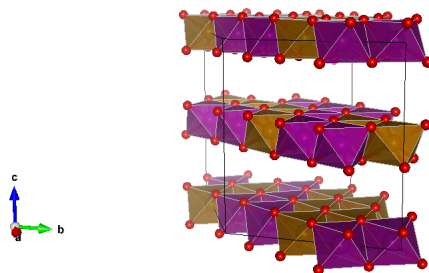
Na ioien ingurunea ezberdina izateagatik, fase-egitura ezberdin horiek katodoen portaera elektrokimikoan eragin sakona dute. Esaterako, O3 fasean, karga-deskarga prozesuetako ziklatzeen ondorioz dagoen xaflen irristaketa dela eta, fase trantsizioak egon daitezke, ziklatze gaitasun hori galduz.

¹Existitzen dira beste fase batzuk ere, P3, esaterako baina lan honen helburutik at geratzen dira.

Trantsizio metalekin gertatzen den moduan, Na ioien inguruneari buruz ari garenean, inguruko atomoek osatzen duten egitura geometrikoei erreparatzen diegu. P2 faseari dagokionez, sodio ioiek oxigeno atomo hirukote bana dute goitik eta behetik, denak c ardatzarekiko altuera berberean lerrotaturik daudelarik. Ondorioz, prisma bat osatzen dute (2a. irudia) oxigeno atomo horiek, eta hortik dator fasearen izena. Bestetik, O3 faseari erreparatuz, sodio bakoitzaren goi eta beheko xaflek duten desfasea dela eta, prismak beharrean oktaedroak sortzen dira Na ioien inguruan (2b. irudia).

1.3.1 Katodoetarako materiala

Material aktiboetako energia kimikoa hartu eta zuzenean energia elektriko bihurtzen duen gailuari bateria elektrokimiko deritzo. Prozesu hori erredox erreakzioen bidez burutzen da, zelda elektrokimikoko barne zirkuitu batean material batetik besterako elektroiti transferentziaren bidez. Baterien deskarga prozesuan, anodotik sodio ioiak askatu eta iragazki batetik pasatzean katodora heltzen dira. Gure ioi alkalinoak anodotik askatu eta aldi berean elektroitiak zirkuituan zehar higituko dira energia elektrikoa eragingo dutelarik. Sodio ioien helmuga katodoa izango da (3. irudia), gure materiala, hain zuzen. Ioi horiek, arestian deskribatu dugun oxido laminarren artean txertatuko dira², bateria elektrokimikoaren deskarga prozesua burutuz³.



Irudia 3: Sodio atomoen txertaketaren aurretiko egoera ideala. Kasu honetan manganesozko (morea) eta burdinezko (marroia) katodoa dugu. Atomo gorriak oxigenoak dira.

Teorikoki jakin badakigu estekiometriak baimentzen duenez, deskarga prozesuetan txertatzen den sodio kantitatea 1 -ekoa⁴ izan daitekeela. Hala ere, sodio kopuru jakin batetik aurrera, ioi horiek xaflen artean kokatzen direnean bertako aldarapen indarrak itzelezkoak dira eta beraz, oxido laminarretan distortsioak gerta litezke. Hots, sodio kopuru maximo baten aurrean topatzen gara. Goi maximo hori izatearekin batera, sodio kantitate minimo batek ere egon behar du xaflen artean, distortsiorik ez gertatzeko (kasu

²Garrantzitsua da, txertaketa prozesu horrek efizientzia handia izatea. Horretako garatzen dira katodo materialak.

³2. irudian ikusten dira deskarga prozesua burutu direneko egoerak.

⁴ $NaFe_xMn_{1-x}O_2$, hain zuzen.

horretan hutsune gehiegi dagoelako 3. irudia). Beraz, teorikoki sodio kantitatearen eremua 0 -tik 1 -era joatetik, praktikan gutxi gorabehera $1/3$ -tik $2/3$ -erako tartea dugu eskuragarri. Arlo horretan ere egiten da lan, esparru hori hedatzeak bateriei kapazitate handiago ekarriko liekelako.

Hori da, beraz, gure azterketan $\text{Na}_{2/3}$ erabiltzearen arrazoia.

2 Oinarri teorikoa

Kristal egiturak hainbat atomo eta elektroiz osatzen dira, gurea da adibideetako bat. Ez da erraza, beraz, haien deskribapen bat egitea. Helburu horrekin garatu zen DFT (*Density Functional Theory*, ingelesez) teoria, hainbat gorputzen problema kuantikoa ebazteko.

DFT teoria 1970. urtetik aurrera egin da famatua egoera solidoaren fisikako arloan. Urteak aurrera joan ahala, teoria garatu egin da hurbilketa metodo hobeagoak sartzen joan direlarik. Horrek, kostu konputazionalan jaitsiera izan du ondorio moduan.

2.1 DFT: Density Functional Theory

Printzipioz, edozein sistemaren propietateak sistema horren dinamika deskribatzen duten uhin funtzio kuantikoak ebaztean lor daitezke. Sistema ez erlatibistentzat, Schrödinger-en ekuazioa dugu zuzenean. Baina, ezinezko zeregin baten aurrean gaude, hainbat gorputzeko sistema baten problema baitugu. Atal honetan arazo horri aurre egiteko, DFT -ren Hohenberg - Kohn - Sham formulazioa azalduko dugu, mekanika kuantikoaren ikuspuntu berria eskaintzen duena. Elektroiz dentsitatea parametro moduan hartzen du formulazio horrek, hainbat elektroien uhin funtzioak erabili beharrean. Funtzionalen erabilera ere aipatu behar da, bertan elektroiz dentsitatea protagonista delarik⁵. Modu horretan, N gorputzen hasierako problema N problema independenteetara sinplifikatzen da. Ohiko elektroiz dentsitatea hiru aldagaien funtzioa dugu, posizioaren funtzioa delako. Aldiz, N gorputzen uhin funtzioak 3N aldagai izango lituzke. Horra berehalako abantaila. Azkenik, problema hori ebazteko erabiliak diren metodoak kontsideratuko ditugu. Zer esanik ez, gure kalkuluen atzean dagoen teoriaren funtzionamendua ulertzea komenigarria da interpretazio egokiak egiteko.

Kontestu horretan, solido baterako dugun Hamiltondarra ebaztea da zeregina. \mathbf{R}_i nukleoaren posizioak eta \mathbf{r}_i elektroiek posizioak direlarik, hona hemen solidoaren Hamiltondar zehatza,

$$H = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} - \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (1)$$

non, terminoen ordena jarraitzen badugu, nukleoaren eta elektroien energia zinetikoak, nukleo-elektroi, elektroiz-elektroi eta elektroiz-nukleo interazio Coulombdarrak ditugun. Problema horren soluzioa \mathbf{R}_i eta \mathbf{r}_i aldagaien funtzioa den energiaren balioa izango da, $H\psi = E\psi$ (denboraren menpekoea ez den Schrödinger-en ekuazioa) ekuaziotik lortua.

⁵Hortik dator izena, elektroiz dentsitatearen funtzionalak erabiltzen direlako, hain zuzen.

Problema hori ebazteko aurrenengo hurbilketa metodoak Hartree eta Hartree - Fock izan ziren⁶, Born - Oppenheimer⁷ hurbilketarekin batera. Hurbilketa horretan elektroien korrelazioa ez da kontutan hartzen. Baina ez da posible hori arbuiatzea eta muga hori gainditzeko beharrezkoa zen haratago joatea zuzenketa gehiagorekin. Horrela eman zen DFT-rako pausu garrantzitsua. DFT teoria Thomas eta Fermi-k proposatu zutena da [4]. Teoria horretan energia zinetikoa elektroien dentsitatearen funtzionala izatea onetsi zen, baina elektroien elkarrekintza batezbesteko baten bidez deskribatua zegoen, zehatza ez zelarik⁸. Horren ostean DFT-ren Hohenberg - Kohn - Sham formulazioaren txanda iritsi zen, honako teorema sinple baina eranguratsuetan oinarritua dagoena:

1. Elektroietatik at, sistemaren informazioa duen kanpo potentziala, $V_{ext}(\mathbf{r})$, eta sistemaren energia osoa elektroien dentsitatearen funtzionala da, beraz bakarrik delarik. Ondorioz, Hamiltondarra eta oinarritzko egoeraren propietate guztiak elektroien dentsitatearen bidez daude finkatuta.

Horrela, Hohenberg eta Kohn -ek sistemaren energia elektroien dentsitatearen funtzionala dela frogatu zuten:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}). \quad (2)$$

$F[\rho(\mathbf{r})]$ funtzionalak energia zinetikoaren, $T[\rho(\mathbf{r})]$, eta elektroien elkarrekintzaren, $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$, funtzionalak biltzen ditu. $F[\rho(\mathbf{r})]$ funtzionala unibertuala da, edozein elektroien dentsitateerako balio baitu. Beraz, $H = F + V_{ext}$ eta $F = T + V_{ee}$ izanik, printzipioz, energia eta F funtzionala honela kalkulatu liteke:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle, \quad (3)$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | F + V_{ext} | \psi \rangle = \langle \psi | T + V_{ee} + V_{ext} | \psi \rangle. \quad (4)$$

2. Oinarritzko egoeraren energia metodo bariationalean oinarritzen da, energiaren funtzionala elektroien dentsitatearekiko minimizatu behar delarik⁹.

Nahiz eta plazaratutako bi teorema horiek funtzional unibertsal baten existentzia bermatzen duten, ez dute funtzional horri buruzko informaziorik eskaintzen. Ez dakigu bere izaerari buruz ezer, ezta oinarritzko egoeraren elektroien dentsitateari buruz ere. Hori konpondu nahian dator Kohn - Sham formulazioa [6]. Berez elkarrekintzapean dauden N elektroien independentetzat hartzen dituen formulazio horrek, Kohn - Sham potentzial efektibo $V_{KS}(\mathbf{r})$ batenpean daudela erduztatuz. Horrela, elektroien guztiak bateratzen dira. Eredue horretan teoremek baliagarriak izaten jarraitzen dute, partikula bakarreko oinarritzko egoeren

⁶Ikusi A eranskina

⁷Nukleoien eta elektroien problemak banandu daitezkeela dio hurbilketa horrek. Masen arteko diferentzia dela eta, elektroien erantzuna berehalakotzat har daiteke, horrela nukleoien ekarpena problematik kenduz.

⁸Dirac-en saiakera etorri zen geroago [5], emaitza hobearik lortu gabe zehaztasunean

⁹Elektroien dentsitatea, beraz, parametrotzat erabiltzen da energiaren funtzionala minimizatzeke.

elektroi dentsitatea berdina izan behar delako.

Gauzak horrela, orain bi definizio egin ditzakegu: alde batetik korrelazio (*correlation*, ingelesez) energia, V_c , eta bestetik, trukatzeko (*exchange*) energia, V_x . Korrelazio energia Hamiltondar elektronikoaren eta Hartree - Fock ereduaren bidez kalkulatuako energiaren arteko diferentzia da, potentzial moduan jar dezakeguna:

$$\begin{aligned} V_c &= F - E_{HF} \\ &= T + V_{ee} - (T_0 + V_H + V_x), \\ V_c &= T - T_0. \end{aligned} \tag{5}$$

Kontuan izanda Hartree-ren energia¹⁰ nola definitzen den eta trukatzeko potentziala erabiliz, Hamiltondar elektronikoa berridatz dezakegu, Kohn - Sham ereduarena izango dena,

$$\begin{aligned} F_{KS} &= T + V_{ee} = T + V_{ee} + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V_{ee} + V_c = T_0 + V_{ee} + V_c - V_H + V_H \\ &= T_0 + V_c + V_H + V_x \\ &= T_0 + V_H + V_{xc}, \\ F_{KS} &= T_0 + V_H + V_{xc}, \end{aligned} \tag{6}$$

azken terminoa *exchange-correlation* energiaren funtzionala izanik. Gauzak horrela, lortu dugu jada Kohn - Sham formulazioan energiaren funtzionalaren adierazpena, nahiz eta terminoen adierazpen esplizituak ez dakizkigun:

$$E_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]. \tag{7}$$

Adierazpen hori beste modu batean ere interpreta daiteke: elkarren artean elkarrekintzarik ez duten elektroi-gas moduan, kanpo potentzialean murgildua dagoena. Sistema horren Hamiltondarra beraz:

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}. \tag{8}$$

Orduan, lehen teorema jarraian datorkigun moduan formulatzea posible dugu:

¹⁰Gogoratu Hartree-ren energiak ez duela trukatzeko gaia, $E_H = T_0 + V_H$. Trukatzeko gaia V_{ee} eta V_H -ren arteko diferentzia dugu. Ikusi A eranskina.

1. N elektroieko sistema baten oinarritzko egoeraren elektroieko dentsitatea honakoa da:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}), \quad (9)$$

non, partikula bakarreko uhin funtzio horiek, $\phi_i(\mathbf{r})$, Kohn - Sham ekuazioaren energia gutxieneko N soluzioak diren:

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i. \quad (10)$$

Horrela, ez dugu bigarren teoremaren beharrik oinarritzko egoeraren elektroieko dentsitatea kalkulatzeko. Hori bai, ohartu behar gara ϕ_i horiek ez direla elektroien uhin funtzioak¹¹. Quasi-partikula matematiko batzuk deskribatzen dituzte, esangura fisikorik gabe. Hala ere, ziurta dezakegu quasi-partikula horien dentsitate globala bat datorrela benetako elektroieko dentsitatearekin. Potentzialei dagokienez, V_H eta V_{xc} elektroieko dentsitatearen menpekoak dira, eta $\rho(\mathbf{r})$ ere $\phi_i(\mathbf{r})$ -ren arabera kalkulatu da. Horrek problema autokonsistente baten aurrean gaudela esan nahi du. Konbergentzia irizpide batekin amaituko den prozesu iteratibo (4. irudia) bat beharrezkoa da "paradoxa" honetatik ihes egiteko.

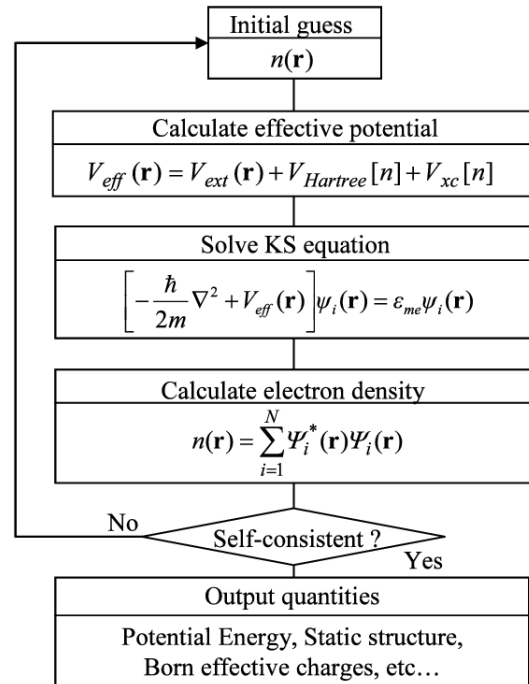
Kohn - Sham ekuazioak ebazterako orduan elektroieko baten N ekuazioekin topatzen gara. Ekuazio horiek honako itxura dute:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} + V_{ext} \right) \phi_m(\mathbf{r}') = \varepsilon_i \phi_m(\mathbf{r}'). \quad (11)$$

Beraz, *exchange-correlation* gaiaren adierazpen zehatza ezagutzea posible balitz, energiaren benetazko balioak lortuko genituzke. Gauza da, gai hori sistema sinple batzuetarako bakarrik dela ezaguna eta sistema konplexuagoetarako (gure kasuan gertatzen den moduan), parametrizazio-hurbilketak egiten dira haien adierazpen esplizituak lortzeko, LDA, *Local Density Approximation*¹², horietako bat izanik.

¹¹ ε_i -ak ere ez dira elektroieko bakoitzaren energiak izango.

¹² *Exchange-correlation* energiak puntu bakoitzean dagoen elektroieko dentsitatearekiko menpekotasuna bakarrik izango duela dio hurbilketa honek. Dentsitate horretako elektroieko askeek izango luketen energia da hori, hain zuzen. Hurbilketa nahiko sendoa dela dirudien arren, emaitza benetan zehatzak lortzen direla forgatu da, teoria honen arrakasta agerian utziz. Ikusi [7] artikuloko eranskina, parametrizazio erabilienetarako bat agertzen da.



Irudia 4: DFT-n dugun problema autokonsistente eskematizatua ([8] -tik hartutako irudia), guk ρ -ren bidez definitu dugun elektroi dentsitatea n -rekin adierazita dagoelarik.

3 Kalkulu Konputazionalerako Metodologia

Kalkulu konputazionalaren zeregina gure materialaren egonkortasuna eta optimizazioa lortzea da. Horrez gain, kalkuluetan hainbat emaitza ezberdin eskuratzen dira, arlo ugariarako erabil daitezkeenak. Gure kasuan, oxido laminarren energien balioekin aski izango dugu. Misterio guztia, ordea, kalkulu horiek nola burutu diren jakitean dago.

3.1 *Ab-Initio* Simulation Package

VASP kodea elektroien eta ioien arteko elkarrekintzaren deskribapena egiten saiatzen den DFT kode bat da. Orain arte, diferentzia handiz, *pseudopotenzial* eta *uhin lauen* hurbilketak dira gehien erabiliak izan direnak komunitate zientifikoagatik [9], [10], nahiz eta garapen modernoagoak dauden, *Projector - Augmented - Wave* (PAW) metodoa, esaterako. Diagonalizazio teknika iteratzaile eta karga nahasketaren kode optimizatuen bidez, Kohn-Sham ekuazioen (11. ekuazioa) soluzio zehatz eta egonkorak lortzen dira. Horrekin batera, metodo horietan garrantzia ematen zaio sistemen tamainaren eta konputazio kostuaren arteko orekari.

Laburki azalduz, pseudopotenzialaren metodoa Schrödinger-en ekuazioaren soluzioa topatzeko metodo gisa garatu zen, ez baitzen ezaguna elektroiak jasandako potentziala kristal sare batean. Modu horretan, *core* elektroiak ez dira esplizituki deskribatu behar eta nukleoaren inguruan uhin funtzioak dituen oszilazio bortitzak ekiditen dira, normalean haiek deskribatzeko oinarri luze edota konplikatuak behar baitira. Beraz, *core* elektroiak nukleoari bortizki lotuta daudela onartzen da, balentziako eta kondukzio bandakoak gainerako potentzial ahularen eraginpean daudela suposatuz.

Normalean pseudopotenzialak ez dira bakarrak, hots, egon daitezke sistema berdina deskribatzen duten hainbat pseudopotenzial erabilgarri. Hala ere, pseudopotenziala sistemaren momentu angularraren menpekota izan behar da¹³, eta beraz, *core* elektroiak ezabatzean eragile moduan proiektore bat eraiki daiteke, adierazpen honetara iritsiz,

$$V_{pseudo}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l v_l |lm\rangle \langle lm|, \quad (12)$$

non, $|lm\rangle$ horiek harmoniko esferikoak diren. Esan dugun moduan, pseudopotenzial ugari daudenez, v_l horiek ezberdinak izango dira, ereduaren arabera. Metodo horrekin lortzen dena, uhin funtzioak nukleoaren inguruan leunak izatea da eta leunak izate horrekin Uhin Lauen Metodoa ere erabiltzea egokia da¹⁴.

¹³Sakabanaketa prozesuak errespetatzeko.

¹⁴Ikusi C eranskina.

3.2 Kalkuluetako fitxategiak

3.2.1 *Input*-ak

Lau dira VASP kodeak kalkuluak egiteko behar dituen *input* fitxategiak: POSCAR, INCAR, KPOINTS eta POTCAR.

INCAR: VASP-eko input fitxategi garrantitsuena da (1. taula). Sistemari "zer egin eta nola egin" agintzen dio eta nahiko parametro kopuru handia izan dezake, kalkulatu nahi ditugun gauzen arabera finkatzen direnak. Parametro horietako askok normalean defektuzko balioak izaten dituzte. Bestetik, kalkuluetako errore gehienen jatorria normalean fitxategi honetan egon ohi da. Normalean INCAR-etan erabiltzen diren parametro garrantzitsuenak azalduko ditugu:

IBRION delako parametroak gure atomoen geometria optimizatu nahi dugula agintzen du, hots, kalkulu konputazionalarekin atomo bakoitzaren koordinatuak (x , y eta z) topatzea da helburua, koordinatu horietan egonik sistemaren energia minimizatzen delarik. Hori dela eta, gure kasuan IBRION = 2 aukeratu da, *conjugate gradient* deitzen den algoritmoa erabiltzeko, erlaxazio prozesuetan egiten den moduan.

Kalkuluan zehar burutzen diren iterazioei dagokienez, bi ezberdintzen dira. Alde batetik, iterazio ionikoak daude, NSW delakoak finkatzen dituelarik. Komeni da balio hori finkatzea, kalkuluan erroreren bat egonez gero, denbora finitu baten ostean berau eten egingo delako. Iterazio ionikoaren kopuru maximora heltzen bada, erroreren bat egon dela edota sistemaren hasierako egoera egokia ez zegoela ondoriozta genezake. Iterazio elektronikoei dagokienez, ideia berdina dugu eta balio hori NELM parametroaz agertzen da. Hori bai, iterazio ioniko bakoitzeko, elektronikoko guztiak betetzen dira lehenik. Gure kalkuluetarako erabilitako balioak NSW = 50 eta NELM = 70 izan dira.

Bestetik, EDIFFG parametroa irizpide bat da. Iterazio ionikoei amaiera emateaz arduratzen da, maximora iritsi aurretik, hots, gure sistema egoera egonkorrenetik gertu noiz dagoen zehazten du. Horretarako, bi iterazio ionikoren arteko energia diferentzia neurtzen du, konbergentzia irizpidea betetzen den ala ez ebaluatuz. Balio negatiboz adierazten bada, beste esangura bat du: kasu horretan, erlaxazioaren kalkulua eten egingo da atomoen arteko indar guztien batura balio hori baino txikiagoa denean. Lan honetarako $-0.02 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$ izan da eginiko aukeraketa¹⁵. Azkenik, kalkulu denak *spin-polarized* izan dira, hau da, atomo bakoitzaren momentua magnetikoak kontuan hartu ditugu.

¹⁵Izan daiteke EDIFFG = 0. Kasu horretan iterazio ioniko kopurua NSW denean etengo da kalkulua.

KPOINTS: Fitxategi honek elkarrekiko espazioko k-puntuen koordinatuak ditu (1. taula), Brillouin-en lehen zonaldea zeharkatzeko balio dutenak. Geroz eta balio handiagoak jarri, orduan eta zehaztasun maila hobetuko izango dugu, konputazio kostua asko handitzearen truke. Lan honen kasuan $2 \times 2 \times 1$ izan da aukeratutako zehaztasuna. Elkarrekiko espazioan topatzen garenez, distantziaren alderantzizkoekin ari gara lanean, espazio errealean bikoitza dena erdia bihurtzen delarik. $4 \times 4 \times 2$ aukeratuko bagenu konputazio kostua izugarri handituko litzateke.

<pre> k-points file 0 Gamma point shift 2 2 1 0 0 0 </pre>	<pre> System = NaFeMnO2 PREC = accurate #cutoff + wrap around errors. ENMAX = 600 #cutoff ISBND = 2 #makes spin-polarized calc. possible MAGMOM = 16*1 4*5 20*5 48*1 ISPIN = 2 #1: non-spin-polarized; 2: spin-polarized IBRION = 2 #conj. grad. relaxation. NSW = 50 #number of ionic steps taken in minimization. NELM = 70 #number of electronic steps ISIF = 3 #whether stress tensor is calculated, what is allowed to relax. ISMEAR = 1 #BZ integration method (for relaxation runs). SIGMA = 0.2 #smearing width (keep T*S < 1meV/atom). LORBIT = 11 EDIFFG = -0.020 #Global-break condition for the ionic relaxation LASPH = .TRUE. LMAXMIX = 4 # van der Waals #GGA = OR #LUSE_VDW = .TRUE. #AGGAC = 0.0 # DFT+U section LDAU = .TRUE. #Switches on the DFT+U. LDAUTYPE = 2 #1 2 4 Type of L(S)DA+U (Default: LDAUTYPE=2) LDAUL = -1 2 2 -1 LDAUU = 0 4 0 0 LDAUJ = 0 0 0 0 # Key for parallel mode calculation NPAR=1 </pre>
--	--

Taula 1: *Input* fitxategiak, ezkerrean KPOINTS eta eskuinean INCAR.

POTCAR: Luzea izan ohi den fitxategia dugu POTCAR-a¹⁶. Hemen atomoaren pseudopotentialari buruzko informazioa dago. Gure kasuan atomo mota bat baino gehiago dugu. Beraz, atomo indibidualen POTCAR fitxategiak lotu behar ditugu fitxategi bakar batean. Pseudopotentzialez gain, atomoaren inguruko informazio gehiago dago, masa eta balentzia, esaterako.

POSCAR: Fitxategi honetan sistemaren informazioa dago. Alde batetik, geometriaren berri ematen da, sistemako atomo bakoitzaren koordinatuak zerrendatuta daudelarik (2. taula). Atomo motaren ordena bat etorri behar da POTCAR-ak batzean erabilitakoarekin, bestela erroreak izango ditugu, atomoei dagokien pseudopotentzialen balio okerrak ematen ariko baikara. Horrez gain, superzeldaren datuak ere ematen dira.

¹⁶Ez dugu irudirik jarri luzeegia delako.

Fe05Mn05			
1.000000			
8.927648	5.154380	0.000000	
2.7195999E-12	10.30876	0.000000	
0.000000	0.000000	11.17642	
Na	Fe	Mn	O
16	12	12	48
Direct			
0.3333333	0.000000	0.2500000	
0.000000	0.6666667	0.2500000	
0.3333333	0.000000	0.7500000	
0.000000	0.6666667	0.7500000	
0.6676667	-2.4019234E-02	0.2500000	
0.8574774	0.1444982	0.2500000	
2.3019196E-02	0.3343334	0.2500000	
0.4778316	0.3313577	0.2500000	

Taula 2: POSCAR fitxategia. Fitxategiaren irudia moztu egin dugu atomo kopuru batetik aurrera.

3.2.2 Output-ak

Kalkulu konputazionala burutu ostean konputagailuak hainbat fitxategi eskaintzen dizkigu. Informazio asko ematen dute baina guri baliogarri zaizkigunak bakarrik aipatuko ditugu: CONTCAR, OSZICAR eta OUTCAR¹⁷.

CONTCAR: POSCAR fitxategiaren egitura eta informazio berdina du¹⁸, erlaxazioa burutu osteko koordinatu berriak daudelarik. Fitxategi hau iterazio ioniko bakoitzaren ostean berridazten da, jakina, iterazioetan atomoen posizioak aldatzen direlako. POSCAR-aren egiturarekin bat datorrenez, kalkuluaren amaieran fitxategi hau POSCAR-tzat har daiteke erlaxazio prozesuari beste behin egiteko¹⁹. Zeldaren parametroak ere aldatzen dira.

OSZICAR: Kalkulu konputazionala garatzen den heinean, fitxategi hau idazten joaten da prozesu autokonsistente honen laburpen bat eskainiz. Iterazio ioniko eta elektronikoen berri ematen du, batetik bestera dauden energia diferentziak adieraziz. Konbergentziara heltzean sistemaren energia osoa agertzen zaigu.

OUTCAR: Fitxategi honetan guk jarritako *input*-en informazioa dago, atomoen arteko indarraren, kargen, momentu magnetikoen eta iterazio elektronikoez gain.

¹⁷Beste *output* fitxategi batzuk: CHGCAR, WAVECAR, XDATCAR eta DOSCAR.

¹⁸Lan estatikoetan POSCAR-aren berdina da fitxategi hau.

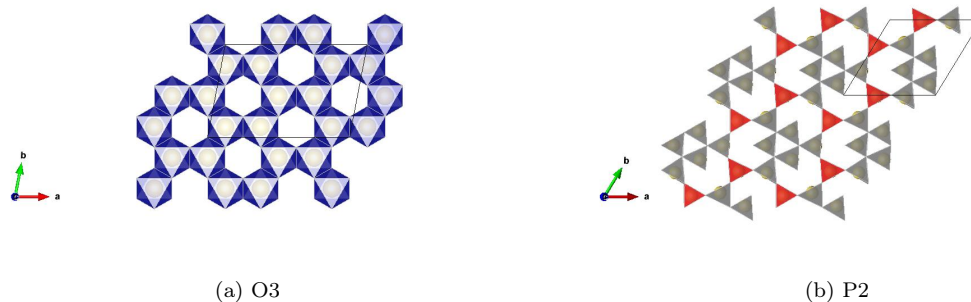
¹⁹Iterazio ionikoen mugara heltzen denean egiten da hori, ez baita benetako konbergentzia egon.

3.3 Trantsizio metalen distribuzioen sorrera

Konposizio jakin baten azterketarekin hasteko, lehenik burdin (Fe) eta manganeso (Mn) kantitate bakoitzari dagokion distribuziorik egonkorrena topatu behar izan da. Kristala ezberdina da manganeso eta burdin atomoen distribuzioaren arabera, eta horretan eragina du, nola ez, bakoitzaren kantitateak. Beraz, trantsizio metalen kantitateen konposizio guztietarako egin behar izan da distribuzio egokienaren topaketa.

Distribuzio horiek sortzeko FORTRAN lengoaiaren programa bat garatu da. Programa horrek POSCAR fitxategi bat hartzen du input moduan. Bertako kristal egituraren parametroak irakurtzen ditu eta POSCAR ezberdinak sortzen ditu trantsizio metalen kokapenak aldatuz. Ondoren, egitura guzti horien artean egonkorrena topatzeari ekin zaio. Sortutako distribuzio kopurua 50ekoa izan da, hainbesteren artean egonkorrena topatzean berau egokia izango dela onartuz.

Sodio atomoen dagokienez, kalkulu hauetan ere parte hartzen dutenez, distribuzio jakin bat eman behar zaie. [3] artikuluan lortutakoaren arabera aukeratu dira sodio distribuzio hauek (5. irudia). $P2$ eta $O3$ egiturei dagokienez, honakoak dira sodio xafiak, a eta b bektoreek finkatzen dituzten planoaren paralelo daudelarik:



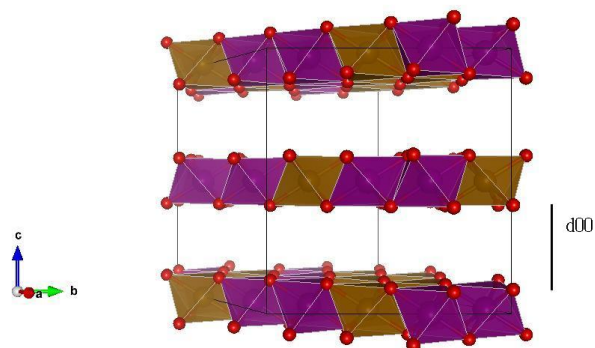
Irudia 5: Aukeratu ditugun sodio distribuzioak O3 eta P2 egituretarako.

Behin sodioen eta trantsizioen distribuzioak finkaturik izanik, kalkulua egitea posible da. Baina hemen nabarmentzekoa da jakitea zergatik bereiztu ditugun sodioak P2 egituraren. Egitura horretan kokapenaren arabera Na(I)^{20} (gorriak) eta Na(II) (grisak) moduan definituko ditugun bi sodio mota daude. Sodio horiek oxigenoek osaturiko prismetan kokatzen dira, hiruna oxigeno atomo izanik goitik eta behetik. Horregatik ikus daitezke triangeluak (5b irudia). Sodio motei egindako bereizketaren arrazoia honakoa da: Na(I) sodioak goiko eta beheko $T_M O_2$ xafletako trantsizio metalekin lerrotatuta daude c ardatzean

²⁰Zenbaki horrek ez du sodioaren balentziarekin zer ikusirik. Ingurunearen arabera sodio ezberdinei izena emateko bakarrik erabiliko dugu nomenklatura hori.

zehar. Na(II) motakoak, aldiz, ez. Eta ohartzen bagara, hexagonoak sortzen dira egitura horrekin. O3 egiturako sodioei erreparatzen badiegu, oxigenoek sortutako oktaedroetan kokatzen dira. Denak ingurune berdinean daudenez, ez dago bereizketarik. Hutsuneak hexagonoekin inguratzen dituzte. Na ioien distribuzio horiek posibleak dira 2/3 -eko proportzioa mantentzen baitute.

Behin konposizio bakoitzerako egiturarik egonkorrena izanik, katodoko xafren arteko distantzia "eskuz" mugitu dugu, horretarako beste programa bat sortuz. Gure kasuan mugituriko distantzia, d00 deitu duguna, 6. irudikoa izan da. 0.1\AA -eko distantziaz joan gara xafiak banatzen, gerturatu nahiz urrunduz. Distantzietarako POSCAR berriak izanik, berriz ere egiturak erlaxatu ditugu eta energien kalkuluak egin ditugu. Modu horretan, xafren distantziaren 26 baliotarako (5 balio xafiak gerturatuz eta 20 balio xafiak urrunduz) egitura bakoitzaren energia lortu dugu.



Irudia 6

Esan bezala, konposizio guztietarako burutu dugu zeregin hau, beraz, energia-distantzia lotura kurbak lortzea posible izan da. $Na_{2/3}Fe_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ -ren kasuan ikusitako "biestabilitatea" abiapuntutzat hartuz, O3 eta P2 faseetan prozesu hori burutuz, gure emaitzen azterketari ekingo diogu.

4 Konposizioen P2 eta O3 faseen ebaluazioa

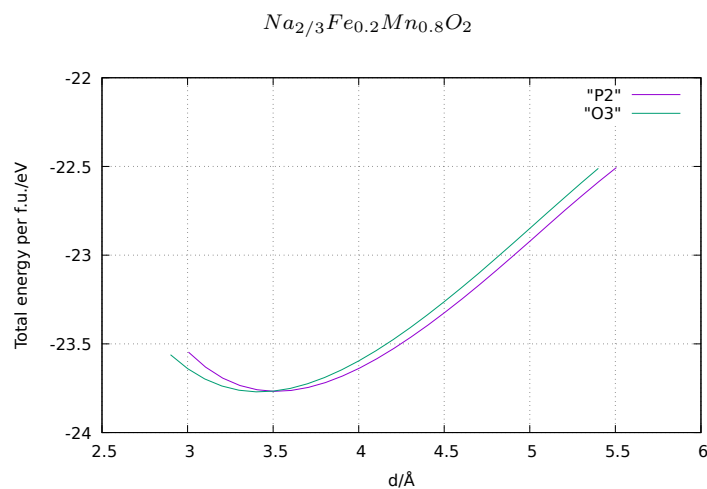
Interesgarria da xafen arteko distantziaren arabera egituren energia nola aldatzen den ikustea, batez ere atomoen arteko loturretan dauden indarrak aztertzeko aukera baitugu. Konposizio bakoitza erlaxatu ostean lortutako batazbesteko dOO distantziak ondorengo taulan (3. taula) aurkezten ditugu:

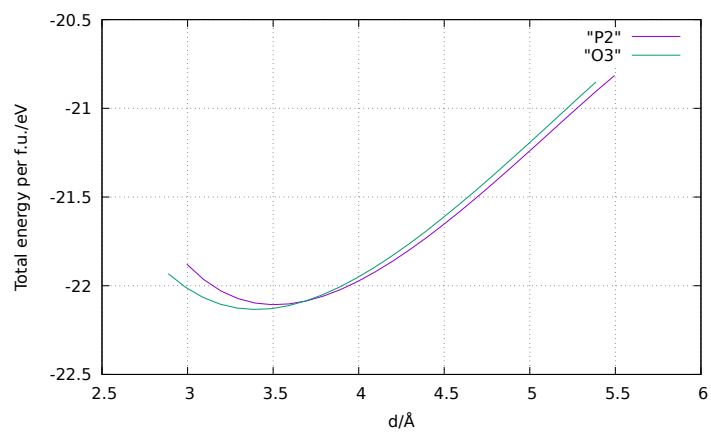
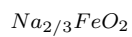
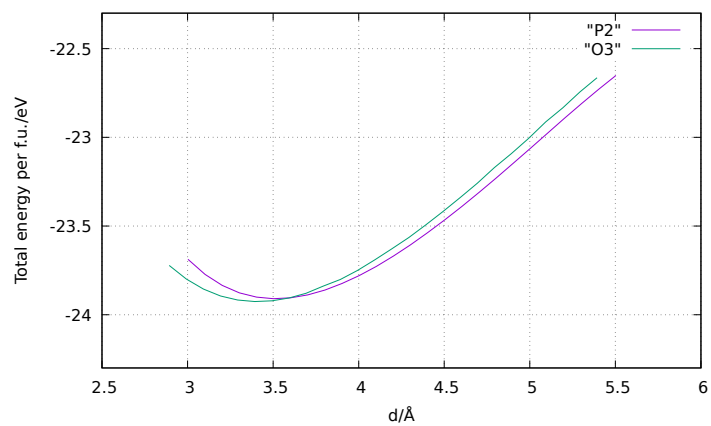
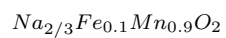
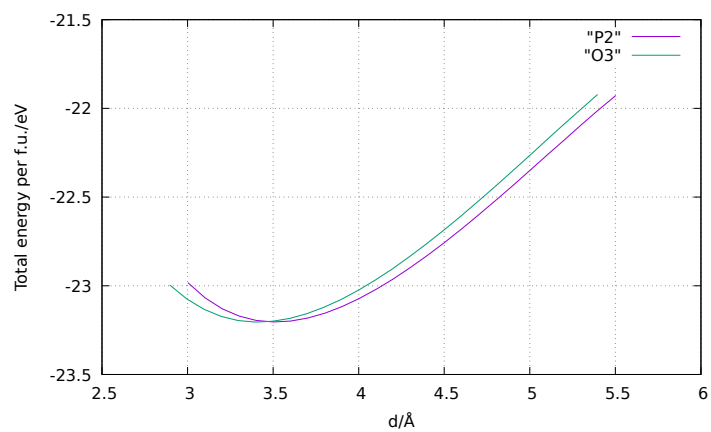
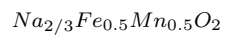
Konposizioa	P2 egituren oreka distantzia (Å)	O3 egituren oreka distantzia (Å)	$\Delta d(\text{Å})$
$Na_{2/3}MnO_2$	3.505	3.402	0.103
$Na_{2/3}Fe_{0.1}Mn_{0.9}O_2$	3.503	3.393	0.110
$Na_{2/3}Fe_{0.2}Mn_{0.8}O_2$	3.506	3.400	0.106
$Na_{2/3}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	3.502	3.396	0.106
$Na_{2/3}FeO_2$	3.495	3.387	0.108

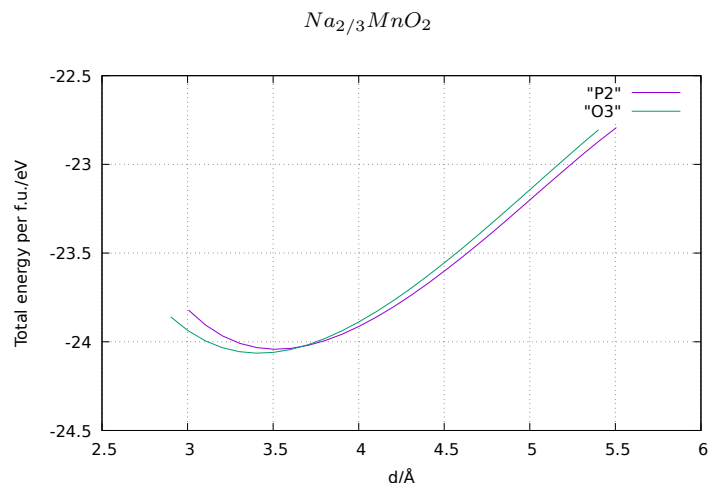
Taula 3: Konposizio bakoitzerako oreka distantziak

Gauzak horrela, egituren arabera berehala beha daiteke konposizio ezberdinetarako oreka distantzien balioak ez direla batazbestean ia ezer aldatzen. Hots, baterietan sodio ioien txertaketa gertatzerako orduan, behintzat gure kristalen konposizioagatik ez da ezberdintasunik egongo. Beraz, hori jakinik deskarga prozesuetan sodioen gainean eragina izango duten faktoreak barneko beste interakzio batzuk izango dira.

3.3 atalean azaldutako prozesua burutzean, honakoak dira lan honetan zehar aztertutako konposizioen ($Na_{2/3}Fe_{0.2}Mn_{0.8}O_2$, $Na_{2/3}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, $Na_{2/3}Fe_{0.1}Mn_{0.9}O_2$, $Na_{2/3}FeO_2$, eta $Na_{2/3}MnO_2$) P2 eta O3 fase-egituren lotura kurbak:







Irudia 11: Kalkulu konputazionalaren bidez lortutako lotura kurbak xafen arteko distantziaren arabera. Kurba morea P2 egitura kristalinoari dagokio. Berdea, berriz, O3 egiturari. Ardatz bertikalean energiak formula unitateko daude emanda, eskala formula unitateko 2 eV -ekoa mantendu dugularik irudi guztietan. Gnuplot programaren bidez garatu dira irudiak.

Lortutako grafikoak ikusita, hainbat gauza daude aipatzeko. Lehenik eta behin, grafiko bakoitzaren minimoa lehenengo kalkuluetan lortutako distribuzio egonkorreari dagokiela ikusten dugu. Azpimarra dezakegun gauza da hori, benetan kalkulu konputazionalak ondo eginda daudela ziurtatzen baitugu. Bestetik, bi egituren energien minimoen arteko aldeak badu konposizioaren menpekotasuna (4. taula).

Konposizioa	P2 oreka energia f.u. (eV)	O3 oreka energia f.u. (eV)	ΔE f.u. (eV)
$Na_{2/3}MnO_2$	-24.042	-24.064	0.022
$Na_{2/3}Fe_{0.1}Mn_{0.9}O_2$	-23.909	-23.925	0.016
$Na_{2/3}Fe_{0.2}Mn_{0.8}O_2$	-23.767	-23.770	0.003
$Na_{2/3}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	-23.204	-23.205	0.001
$Na_{2/3}FeO_2$	-22.107	-22.134	0.027

Taula 4: Konposizio bakoitzerako oreka energiak.

Emaitza horien arabera, trantsizio metal bat duguneko kasuetan, hots, Mn edo Fe bakarrik dugun materialetan, minimoen arteko energia aldearen magnitude ordena $k_B T$ -ren baliora²¹ hurbiltzen da. Beraz, biestabilitatea izateko aukerak murrizten direla esan dezakegu. Mn eta Fe-ren presentzia dugun materialetan, ordea, bi faseen egoera egonkorreneko energiak ia berdinak dira ($k_B T$ -ren giro tenperaturako

²¹Giro tenperaturan $k_B T \approx 25 meV$

balioa baino txikiagoak). Horren arabera, teorikoki biestabilitatea agertzen da eta bi faseen sintetizazio posiblea izan beharko litzatekeela esan dezakegu.

Bestetik, minimotik aldentzen garen heinean, hots, xaflen distantzia handiago edo txikiagoetara joaten garenean, energiak berehala egiten du gora, P2 zein O3 faseetarako. Baina bakoitzaren tendentzia ezberdina dela ohartu. Xaflen arteko distantziak txikituz joan ahala, kurba morea (P2 egituraren lotura-kurba) kurba berdea baino gorago doala beha dezakegu, hots, P2 da bien artean ezegonkorrena. Aldiz, $T_M O_2$ xaflen arteko distantzia handitzen badugu, O3 egiturak dira ezegonkorragoak. Azkenik, minimotik distantzia oso handietarako, P2 eta O3 egituren energiak linealki hazten direla beha daiteke, beraz, bi egituren artean propietate amankomun bat egon behar da. Konposizio guztietarako ditugu behaketa horiek, beraz, onargarria da horren atzean arrazoi unibertsal bat dagoela esatea.

Orain arte behatutakoa azaltzeko asmoz, oxido laminarren xaflen artean interakzio elektrikoak daudela esango dugu, hipotesizat. Gauzak horrela, sodio txertaketa dagoenean, sodio bakoitzak 3s orbitaleko elektroia askatzen du eta $T_M O_2$ xaflako d orbital batera joaten da elektro hori. Horren ondorioz, sodio geruza positiboki kargatuta gertzen da, xaflatan alderantzizkoa gertatzen delarik. Beraz, bertako elkarrekintza nagusia elektrostatikoa dela esatea onargarria da.

Aztertu ditugun kurba horiek gurutzatzen diren zonaldeari erreparatzen badiogu, elkarren artean lehiatzen ari diren bi indar daudela esanez uler dezakegu. Alde batetik, ab planoan sodioen arteko aldarapen indarra dugu, eta bestetik, trantsizio metaleak biltzen dituzten oxigenoen artekoa. Xaflak c ardatzean higitu ditugunean Na-Na interakzioa konstante mantendu da. Aldiz, oxigeno-oxigeno aldarapenak c ardatzeko distantziarekiko menpekotasuna du eta sistemaren oinarrizko egoeran balio hori txikiagoa da O3 egituran²². Paketatze sekuentzian dago gakoa: P2 egituran oxigenoak aurrez-aurre daude kokatuta. O3-an, aldiz, xaflen desbideratzearen ondorioz luzeagoa da distantzia hori, elkarrekintza ahulagoa izatea baimenduz. Hori guztia jakinik, behatutako kurben tendentziak berehala uler daitezke.

Laburki esanez, dOO-ren distantzia handietarako paketatze sekuentziak ez du ia eraginik oxigeno-oxigeno elkarrekintzan. Beraz, sistemaren egonkortasuna sodioen arteko interakzioek menderatzen dute, P2 fasea egonkorragoa izanik. Eta interakzio hori konstantea denez c ardatzean xaflak higituz malda berdineko lerroak ditugu. Bestetik, dOO-ren distantzia laburretarako O3 da fase egonkorragoa oxigeno-oxigeno elkarrekintza handiagoa delako Na-Na baino. Hala ere, hasiera batean pentsa genezakeen moduan, bi kurbak ez dira antzekoak distantzia handietan gertatzen den bezala. Kasu honetan elektro hodeiak gainezartzen hasten dira eta ezin dugu elektrostatika klasikoarekin azalpen hori eman. Baina, noski,

²²Xafla ezberdinetako oxigenoen distantzia handiagoa da.

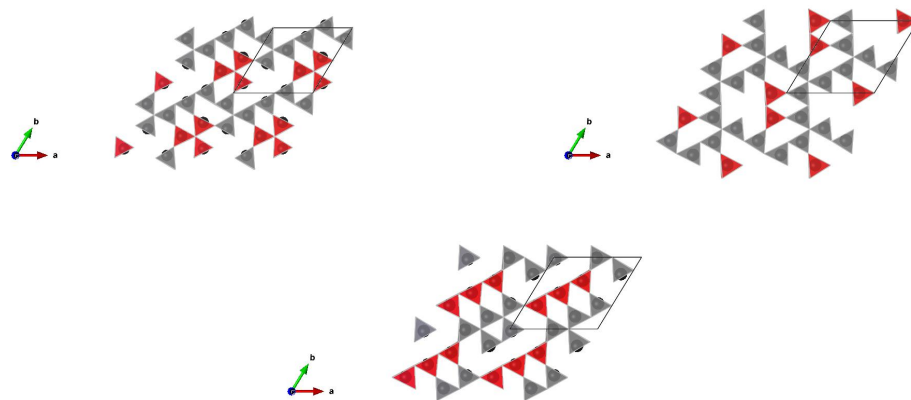
DFT -rekin lortutako kurbak dira egokiak. Sodioez ez dagoeneko egoeretan komenigarria litzateke van der Waals-en indarrak kontuan hartzea gure kalkuletarako, baina ioien txertaketarekin arbuiagarria suertatzen da indar hori²³, elektrostatikoa baino askoz ahulagoa delako.

²³Hori dela eta, 1. irudiko INCAR-ean "#" ikurra jarri dugu van der Waals indarrak arbiuatzeko gure kalkuletan, sodioekin eginak baitaude.

5 Sodioen distribuzioen ebaluazioa

Trantsizio metalen distribuziorik egonkorrenaren topaketa egin ostean, posible da haratago ere joatea eta horixe egin dugu. Sodio atomoetan zentratuko gara oraingoan, trantsizio metalekin egin dugun moduan distribuzio ezberdinak sortuz²⁴. Lanaren hasieran, abiapuntutzat sodioen distribuzio finkoak aukeratu genituen (5b. irudia), baina benetan deskarga prozesua burutzen denean sodioen kokapena zein den ziurtatzeko, beharrezkoa da kalkulu gehiago egitea sodioen hainbat distribuziotarako. Beraz, orain gure zeregina hainbat sodioen distribuzioen artean egonkorrena topatzea da. Horretarako, trantsizio metalekin egin genuen moduan, Na distribuzioak sortzen dituen programa bat garatu dugu. Trantsizio metalen kasuan estekiometria osoa betetzen zuten (ez zegoen hutsunerik, Fe eta Mn atomoak tokiz mugitu ditugu) baina orain, Na kantitatea $2/3$ -ekoa denez, hutsuneekin ere jolastu behar izan dugu programa horretan.

Guztira 10 distribuzio sortu ditugu Fe eta Mn proportzio bakoitzerako²⁵ eta haien egituren energien kalkulua burutu dugu. Kalkulu horietan erabilitako parametroak trantsizio metalekin aukeratutakoen berdinak dira (3.2.1 atalekoak), biak elkarren artean konsistenteak izateko. Sodio distribuzioen adibide moduan, hona hemen gure programak sortutako irudi batzuk:



Irudia 12: Sodioen distribuzioak sortzeko erabilitako programaren emaitza batzuk.

Kalkulu konputazionalaren ostean, distribuzio berri horien energiak 5b irudian dugun distribuzioaren energiarekin alderatu ditugu. Printzipioz, interesgarria izango litzateke batenbat aurrekoa baino askoz egonkorragoa izatea, distribuzio hori sakonki aztertzeko arrazoia izango genukeelako.

²⁴P2 egiturarako egin dugu analisia. O3 ere eginez gero, kalkuluengatik denbora askoz gehiago beharko litzateke eta epeengatik ez da posible izan.

²⁵Kalkulu arazoengatik ez zaigu posible izan $Na_{2/3}Fe_{0.1}Mn_{0.9}O_2$ konposatuarekin analisia egitea.

5.1 Konposatu bakoitzaren ebaluazioa

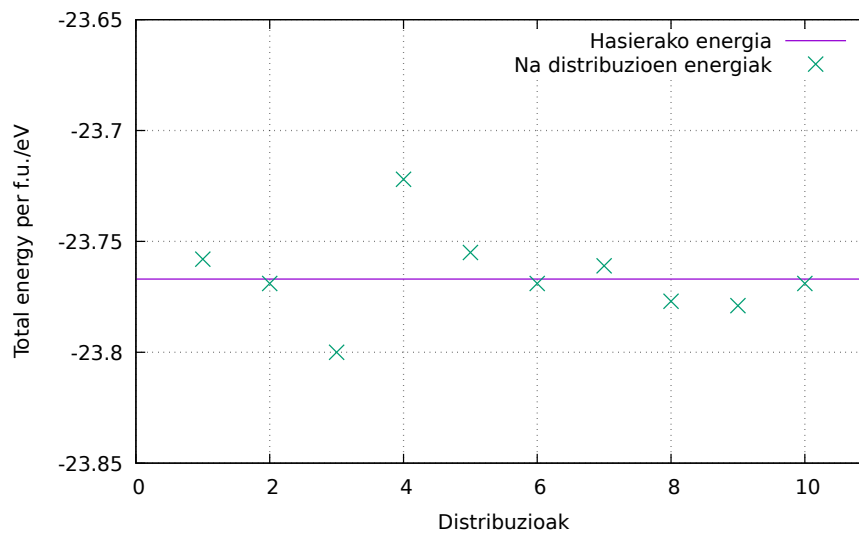
5.1.1 $Na_{2/3}Fe_{0.2}Mn_{0.8}O_2$

Hona hemen konposatu honetarako sortutako distribuzioen energiak:

Na distribuzio zenbakia	Oreka energia f.u. (eV)	ΔE f.u. (meV)
Hasierakoa	-23.767	-
1. distribuzioa	-23.758	9
2. distribuzioa	-23.769	-2
3. distribuzioa	-23.800	-33
4. distribuzioa	-23.722	45
5. distribuzioa	-23.755	12
6. distribuzioa	-23.769	-2
7. distribuzioa	-23.761	6
8. distribuzioa	-22.777	-10
9. distribuzioa	-23.779	-12
10. distribuzioa	-23.769	-2

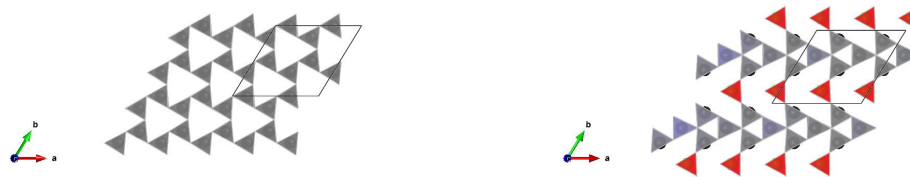
Taula 5: $Na_{2/3}Fe_{0.2}Mn_{0.8}O_2$ konposizioaren energiak.

Zein energia diferentzien magnitudetaz hitz egiten ari garen ikusteko, taulatik honako grafikoa dugu eskura:



Irudia 13: $Na_{2/3}Fe_{0.2}Mn_{0.8}O_2$ konposaturako sodio geruza ezberdinen energien konparaketa. Agertzen den lerro horizontala 5b. irudiko distribuzioaren energia da.

Nahiz eta anzteko balioak lortu ditugun, nabari daiteke egonkorragoa den distribuzio bat badagoela (3. distribuzioa). Energia diferentzia balio absolutuan 33 meV-ekoa denez, kontsideratu beharko genuke egitura hau 5b. irudikoarekin batera. Honakoa da berau:



Irudia 14: $Na_{2/3}Fe_{0.2}Mn_{0.8}O_2$ konposaturako egonkorrenak diren sodio geruzak. Ezkerrekoa beheko geruzari dagokio. Eskuinekoa berriz, goikoari. Gorritz Na(I) sodioak irudikatu ditugu, grisez Na(II) -ak.

Agerian dagoenez, ezberdinak dira goiko eta beheko xaflak. Behekoaren kasuan ez dago Na(I) motako sodiorik, Na(II) sodioen egitura uniforme izanik. Bestetik, goiko xaflan Na(I) sodioek lerraketa bati jarraitzen diotela ikusten da.

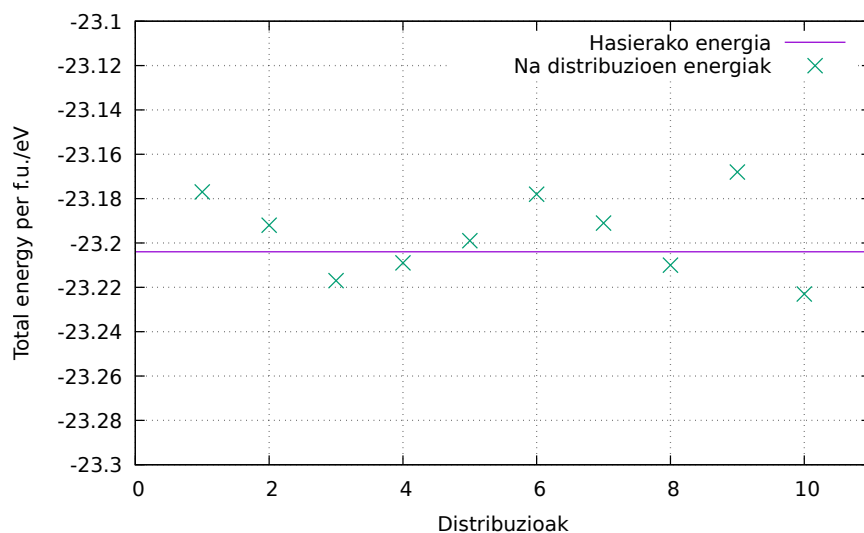
5.1.2 $Na_{2/3}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$

Hurrengo konposatuari dagokionez, sodio geruzen energien balioak hurrengo taulan aurkezten dira:

Distribuzio zenbakia	Oreka energia f.u. (eV)	ΔE f.u. (meV)
Hasierakoa	-23.204	-
1. distribuzioa	-23.177	27
2. distribuzioa	-23.192	12
3. distribuzioa	-23.217	-13
4. distribuzioa	-23.209	-5
5. distribuzioa	-23.199	5
6. distribuzioa	-23.178	26
7. distribuzioa	-23.191	13
8. distribuzioa	-23.210	-6
9. distribuzioa	-23.168	36
10. distribuzioa	-23.223	-19

Taula 6: $Na_{2/3}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ konposizioaren energiak.

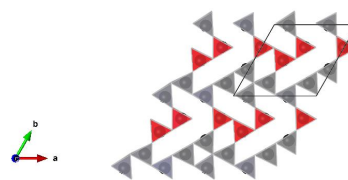
Kasu honetan, honakoak ditugu energien grafikoa eta egiturarik egonkorrenaren behe eta goi geruzen irudiak:



(a) $Na_{2/3}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ konposaturako sodio geruza ezberdinen energien konparaketa. Lerro horizontala 5b. irudiko distribuzioaren energia da.



(b) Na goi-geruza.



(c) Na behe-geruza.

Irudia 15: $Na_{2/3}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ konposatuaren ezaugarriak.

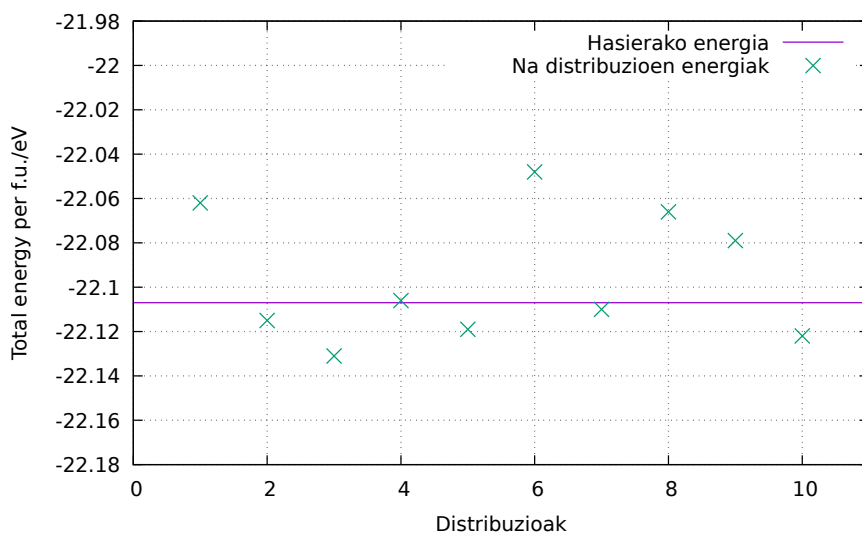
Ikusten dugunez, berriz ere agertu dira distribuzio egonkorrenaren moduan Na(I) motako sodioen lerroak goi-geruzan. Behe-geruzan ere Na(I) ioien lerro itxura nabari daiteke.

5.1.3 $Na_{2/3}FeO_2$

Gure trantsizio metalen geruzetan burdina bakarrik izanez gero, sodioen distribuzio ezberdinen energiak kalkulatu eta ondorengo taula eta grafikoaren aurrean topatzen gara:

Distribuzio zenbakia	Oreka energia f.u. (eV)	ΔE f.u. (meV)
Hasierakoa	-22.107	-
1. distribuzioa	-22.062	45
2. distribuzioa	-22.115	-8
3. distribuzioa	-22.131	-24
4. distribuzioa	-22.106	1
5. distribuzioa	-22.119	-12
6. distribuzioa	-22.048	59
7. distribuzioa	-22.110	-3
8. distribuzioa	-22.066	43
9. distribuzioa	-22.079	28
10. distribuzioa	-22.112	-5

Taula 7: $Na_{2/3}FeO_2$ konposizioaren energiak.



Irudia 16: $Na_{2/3}FeO_2$ konposaturako sodio geruza ezberdinen energien konparaketa. Lerro horizontala konposatu honetarako 5b. irudiko distribuzioaren energia da.

16. irudiko distribuzio egonkorrenaren sodio geruzak modu honetakoak dira:



Irudia 17: $Na_{2/3}FeO_2$ konposaturako egonkorrenak diren sodio geruzak. Ezkerrekoa beheko geruzari dagokio. Eskuinekoa berriz, goikoari. Gorriz Na(I) sodioak irudikatu ditugu, grisez Na(II) -ak.

Beheko geruza aurreko konposizioan aztertu dugu (15c irudia). Goiko sodio geruzaren distribuzioa ezaguna dugu jada, hasierako distribuzioarena da, hain zuzen. Gure programak distribuzio hori sortzeko aukera ere badu eta kasu honetan egonkorrenari dagokio. Emaitza honek aurrengo aukeraketa ongi eginik dagoela bermatzen du. Bestetik, 7. taulako bi distribuzioen arteko energia diferentziaren arrazoia desplazaturik dauden sodioengatik dela esan dezakegu²⁶.

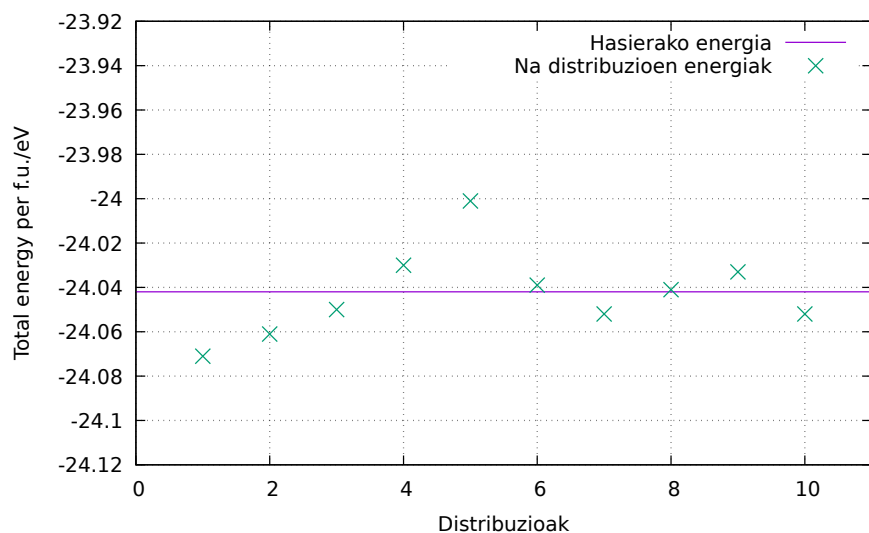
5.1.4 $Na_{2/3}MnO_2$

Hona hemen konposatu honetarako sortutako distribuzioen energiak:

Distribuzio zenbakia	Oreka energia f.u. (eV)	ΔE f.u. (meV)
Hasierakoa	-24.042	-
1. distribuzioa	-24.071	-29
2. distribuzioa	-24.063	-21
3. distribuzioa	-24.050	-8
4. distribuzioa	-24.030	12
5. distribuzioa	-24.001	41
6. distribuzioa	-24.039	3
7. distribuzioa	-24.052	-10
8. distribuzioa	-24.041	1
9. distribuzioa	-24.033	9
10. distribuzioa	-24.052	-10

Taula 8: $Na_{2/3}MnO_2$ konposizioaren energiak.

²⁶Ohartu irudian agertzen diren Na(I) ioietan: egitura erlaxatzean sodio atomoa apur bat desplazatu da. Hori dela eta, VESTA programak ezin du prisma ongi irudikatu. Baina 5b. irudiko distribuzio berdina da!



Irudia 18: $Na_{2/3}MnO_2$ konposaturako sodio geruza ezberdinen energien konparaketa. Lerro horizontala konposatu honetarako 5b. irudiko distribuzioaren energia da.

Aurrenengoa da manganesoa bakarrik duguneko materialaren sodio distribuzio egonkorrena. Hemen aurkezten ditugu azken sodio geruzak:



Irudia 19: $Na_{2/3}MnO_2$ konposaturako egonkorrenak diren sodio geruzak. Ezkerrekoa beheko geruzari dagokio. Eskuinekoa berriz, goikoari. Gorriak Na(I) sodioak irudikatu ditugu, grisez Na(II) -ak.

Bildu ditugu jada, lan honetan lortutako emaitza guztiak. Orain horien azterketaren ondorioak plazaratuko ditugu.

6 Ondorioak

Litio metal alkalinoak etorkizun hurbilean izan dezakeen baliabiabideen iraunkortasunaren eta batez ere prezioen igoeren ondorioz, kezka handia dago baterien industriako sektorean. Hainbat aplikazio berrietarako, merkeagoak diren baterien garapenak indar handia hartu du azken urteotan. Eta kontestu horretan, Gradu Amaierako Lan honen bidez, neurri batean aztertu ditugun sodio ioizko bateriak benetan itzaropentsuak dirudite energiaren biltegitratzerako. Oxido laminarren katodoetarako material honek litioa ordezkatu dezakeela pentsatzen da, egindako ikerketen arabera.

Gure lanean, DFT bidezko ikerketekin, $Na_{2/3}Fe_xMn_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$) konposaturako P2 eta O3 faseen "biestabilitatea" aztertu dugu. Maila atomikoan material horren xehetasunak ezagutu nahi izan ditugu, hala nola, bertako elkarrekintza menderatzaileak. Gure azterketaren arabera, lan honetan kontsideratu ditugun bi polimorfoek izan dezaketen egonkortasunean elkarrekintza elektrostatiokoek funtsezko garrantzia dutela bermatzen dugu. Sodio geruzan, ioi horien arteko aldarapen indarren eta trantsizio metaeln xafletako oxigenoek dutenaren arteko oreka delikatu batean aurrean topatzen gara.

Horren atzean berriz ere sodio atomoaren berezko tamainua dago. Sodioak oxido laminarren geruzen arteko distantzia finkatzen du, P2 eta O3 faseen arteko energia elektrostatiokoak oso antzekoak izatea baimentzen duelarik. Horrela behatu dugu teorikoki biestabilitatea egoteko posibilitatea.

Bestetik P2 egituretan sodioen distribuzioen inguruan egindako azterketak ondorio jakin batera eramán gaitu. Lehenik eta behin, sodio distribuzioa uniformeki banatua izatea komeni da, interakzio elektrikoaren indarra ahalik eta ahulena izateko. Hori bat dator erlaxatuenak diren irudiekin. Bestetik, Na(I) motako sodioek egitura jakin batzuk sortzen dituzte: hexagonalki koka daitezke gainontzekoak inguratzen, baina lerrokatuta egoteko joera nabarmena izan da gure emaitzetan. Aukera horiek sodioen difusio prozesuetan erraztasunak jarriko dituztela pentsa genezake, azterketa hori beste lan baterako egokia izanik. Izan ere, difusio erraztasunak egonez gero, karga-deskarga prozesua leunagoa izango litzateke ziklabilitatean ondorio onak ekarriz. Hala ere, sodio distribuzio ezberdinen arteko energia diferentziak ez dira hain handiak izan. Horrek 4. atalean lortutako emaitzak indartzen ditu. Printzipioz sodio distribuzioak "biestabilitatean" ez du eraginik izango eta beraz, ez du horren existentzia ekidingo.

Geroz eta gehiago dakigu sodio ioizko baterien inguruan [12], nahiz eta hasi bakarrik egin garen. Material katodiko eta anodikoak askoz gehiago optimizatzeke beharra dago orain, elektrolito berriak garatuz. Hori izango da sodio ioizko baterien arrakastaren gakoa. Orain arte egindako lanak, ikuspegi zabalagoa emateaz gain, hemendik aurrera garatuko diren berrikuspenentzat abiapuntu izango dira.

Eranskina

A Hartree-Fock metodoa

Hainbat gorputzeko problemaren ebazpena egiteko erabiltzen den hurbilketarik sinpleena Hartree-rena da. Hasteko, hainbat gorputzen uhin funtzioaren aukeraketa bat egiten da. Aukeraketa hori elektroien bakoitzaren uhin funtzioaren biderkadura egitean oinarritzen da.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (\text{A.1})$$

Aukeraketa horrekin jada elektroien independenteak direla aurreratzen da. Metodo bariationalean egiten den moduan, kasu honetan gure parametroak uhin funtzio independente horiek dira, energiaren itzarotako balioa minimizatzen dutenak. Minimizazioa eginez, honakoak izango lirateke Hartree-ren ekuazioak:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_H \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{A.2})$$

V_H gaiak nukleoaren eta elektroien independenteen potentzialak biltzen dituelarik. Hartree-ren energia, beraz:

$$E_H = T_0 + V_H. \quad (\text{A.3})$$

Hala ere, beste pausu bat eman beharra zegoen hurbilketa honetan, elektroien fermioi izaerarengatik. Uhin funtzioa antisimetrikoa izan behar denez, Hartree-Fock hurbilketan *Slater*-en determinantearekin topatzen gara:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix}. \quad (\text{A.4})$$

Uhin funtzio guzti hori erabiliz energiaren itzarotako balioa kalkula dezakegu. Hurrengo zeregina, beraz, horren minimizazioa egitea izango litzateke, Hartree - Fock ekuazioak lortuz:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_H \psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{A.5})$$

$$E_{HF} = T_0 + V_H + V_x = T_0 + V_{ee}. \quad (\text{A.6})$$

Hartree - Fock energiaren adierazpeneko V_x gaia trukatzeko edo *exchange* gaia da. Pauli-ren printzipioetatik agertzen da. Termino horretan dago ekuazio horien zaitasuna. Hala ere, ekuazio horiek ez dute elektroien arteko korrelazioaren berri ematen, hainbat gorputzen presentziaren ondorio dena, eta ez da arbuigarria. Horretarako garatu zen DFT teoria.

Eranskina

B Bloch-en Teorema

Bloch-en teorema sistema kristalinoetako elektroi kopuru izugarriarekin errazago lan egiteko asmotan garatu zen. Solidoaren osotasunean elektroi kopuru infinitua kontsideratu beharrean, zelda unitateko elektroiak bakarrik kontutan hartzean dago gakoa.

Teoremaren arabera, potentzial periodiko baten aurrean gaudenean (kristaletan gertatzen den moduan), uhin funtzioa honela idatz daiteke:

$$\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_j(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (\text{B.1})$$

non, $u_i(\mathbf{r})$ funtzioak potentzialaren periodizitatea duen, hots, $u_i(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_i(\mathbf{r})$, \mathbf{R} zelda unitatearen luzera izanik eta \mathbf{k} bektorea lehen Brillouin zonaldean dagoelarik. $u_i(\mathbf{r})$ funtzioa periodikoa dela esan dugunez, Fourier-en garapen bat egitea zilegi da:

$$u_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (\text{B.2})$$

non \mathbf{G} horiek elkarrekiko sareko bektoreak diren, $\mathbf{G}\cdot\mathbf{R} = 2\pi m$ moduan definituak ²⁷. \mathbf{R} espazio errealeko bektorea da eta $c_{j,\mathbf{G}}$ koefizienteak uhin lauen garapenetik datoz. Ondorioz, uhin funtzioak uhin lauen konbinazio lineal batean garatzea posible da:

$$\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (\text{B.3})$$

Teorema honekin lortzen dena zera da: hasieran, infinitu elektroi genituen, bakoitza bere \mathbf{k} -rekin. Orain, orde, Brillouin-en lehen zonaldeko elektroiak bakarrik kontsideratzen dira, hainbat \mathbf{k} ezberdinetan egon daitezkeelarik. \mathbf{k} horien kopuruaren mozketarekin dago erlazionatuta hurrengo pausua ²⁸.

²⁷Zer esanik ez, m zenbaki osoa da.

²⁸Ikusi C eranskina.

Eranskina

C Uhin-lauen metodoa, *plane-waves method*

Bloch-en teoremaren bidez, sare kristalinoaren periodizitatea erabiltzen da, sinplifikazio esanguratsuak lortuz. Horren bidez, orain uhin funtzioak Fourier-en garapen baten bidez idatziko ditugu, uhin lauen oinarrian garatuz. Nahiz eta uhin funtzioen garapena egiteko uhin lauen oinarria ez den bakarra, matematikoki sinpleena da. Gainera, espazio osoa uniformeki biltzen du oinarri honek, zonalde batzuetan gehiago zentratu gabe. Xehetasun hori garrantzitsua izaten da, elektroi dentsitatearen informaziorik ez dugunean batez ere.

B.3 ekuazioko seriea infinitua da printzipioz, baina errealitatean balio kopuru finitu bat hartzen da, konputazionalki erabilgarria izateko. Energia zinetikoaren menpekotasuna dute uhin lauen koefizienteek, $\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$, eta energia zinetiko handietarako uhin lauen ekarpena txikitzen joaten denez, balio batetik aurrera arbuia ditzakegu. Energiaren balio horri E_{cutoff} deitzen zaio. Balio hori finkatuz, uhin lauen garapenean erabilitako elkarrekiko sareko bektorea zehaztuta geratzen da, \mathbf{k} bektoreak mugatu eta oinarri finitua lortzen dugularik:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (\text{C.1})$$

Kohn - Sham (11. ekuazioa) ekuaziotako uhin funtzioak uhin lauen oinarrian garatzen badira honako itxura hartzen dute:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \varepsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}. \quad (\text{C.2})$$

Berehala ikusten da energia zinetikoaren terminoak elkarrekiko espazioko matrizean diagonalak direla eta potentzialak berriz Fourier-en koefizienteak direla. Hamiltondarraren matrizea diagonalizatuz ebazten dira ekuazio horiek, matrizearen dimentsioa E_{cutoff} -en arabera izanik. Balentziako eta *core*-ko elektroiak dituzten sistementzat benetan matrize handia litzateke. Hori dela eta pseudopotenzialen erabilerarekin konbinatzen da.

Erreferentziak

- [1] Jürgen Hafner. Ab-initio simulations of materials using vasp: Density-functional theory and beyond. *Journal of computational chemistry*, 29(13):2044–2078, 2008.
- [2] Verónica Palomares, Montse Casas-Cabanas, Elizabeth Castillo-Martínez, Man H Han, and Teófilo Rojo. Update on na-based battery materials. a growing research path. *Energy & Environmental Science*, 6(8):2312–2337, 2013.
- [3] Nebil A Katcho, Javier Carrasco, Damien Saurel, Elena Gonzalo, Man Han, Frederic Aguesse, and Teofilo Rojo. Origins of bistability and na ion mobility difference in p2-and o3-na2/3fe2/3mn1/3o2 cathode polymorphs. *Advanced Energy Materials*, 7(1), 2017.
- [4] LH Thomas. Lh thomas, proc. cambridge philos. soc. 23, 542 (1927). In *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, volume 23, page 542, 1927.
- [5] Paul AM Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 26, pages 376–385. Cambridge University Press, 1930.
- [6] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [7] S Goedecker, M Teter, and Jürg Hutter. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Physical Review B*, 54(3):1703, 1996.
- [8] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004.
- [9] Richard Car and Mark Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical review letters*, 55(22):2471, 1985.
- [10] David J Singh. Introduction to the lapw method. In *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method*, pages 35–43. Springer, 1994.
- [11] Richard Dronskowski. *Computational chemistry of solid state materials: A guide for materials scientists, chemists, physicists and others*. John Wiley & Sons, 2008.
- [12] Verónica Palomares, Paula Serras, Irune Villaluenga, Karina B Hueso, Javier Carretero-González, and Teófilo Rojo. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy & Environmental Science*, 5(3):5884–5901, 2012.